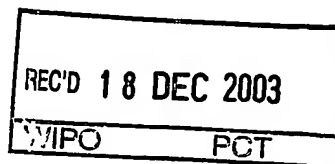


**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

102 54 049.7

Anmeldetag:

19. November 2002

Anmelder/Inhaber:

Wedeco Gesellschaft für Umwelttechnologie mbH,
Düsseldorf/DE; Heck Kältetechnik GmbH,
Steinhagen, Westf/DE.

Bezeichnung:

Direktgekühlter Ozongenerator

IPC:

C 01 B 13/11

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

im Auftrag

Sticht

LE/fr 020177de
19.11.02
all00640

Wedeco Gesellschaft für
Umwelttechnologie mbH
Achenbachstraße 55
D-40237 Düsseldorf

Heck Kältetechnik GmbH
Bahndamm 13
D-33803 Steinhagen

Direktgekühlter Ozongenerator

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Ozongenerator mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Anspruchs 1 und ein Verfahren zur Erzeugung von Ozon mit den Merkmalen des Oberbegriffs des Anspruchs 7.

Gattungsgemäße Ozongeneratoren sind aus dem Stand der Technik bekannt, beispielsweise aus der WO97/09268. Sie umfassen eine Vielzahl von Hohlkathodenrohren, die nach Art eines Rohrbündelwärmetauschers parallel zueinander zwischen zwei Rohrböden angeordnet sind. Die Rohre bilden in ihrem Innenraum Entladungsräume in Form von Hohlkathoden. In diesen Entladungsräumen sind Anodenstäbe mit Dielektrikum angeordnet, die im Betrieb mit einer Hochspannung beaufschlagt werden und die eine stille Entladung zwischen dem Anodenstab und dem Rohr hervorrufen. Durch diesen Zwischenraum wird sauerstoffhaltiges Gas

oder reiner Sauerstoff geleitet. Die stille Entladung erzeugt in dem sauerstoffhaltigen Gas aus Sauerstoffmolekülen Ozonmoleküle. Der auf diese Weise mit Ozon angereicherte Gasstrom kann dann beispielsweise zu Desinfektionszwecken oder zur chlorfreien Bleichung verwendet werden.

Die elektrische Leistung, die einem Ozongenerator zugeführt werden muss, wird bei dieser Art der Ozonproduktion nur zu etwa 10% - 15% für die Ozonproduktion nutzbar gemacht. 85%-90% der zugeführten elektrischen Leistung fallen als Abwärme an. Diese Abwärme wird in dem die Rohre an ihren Außenseiten umgebenden Mantelraum durch Kühlwasser abgeführt, das zwischen den Rohrböden entlanggeführt wird. Dieses Kühlwasser heizt sich beim Durchtritt durch das Rohrbündel entsprechend auf und wird in einem Kreislauf durch einen weiteren Wärmetauscher in einem Kühlaggregat auf eine Temperatur von wenigen °C abgekühlt.

Der Wirkungsgrad der Ozonezeugung hängt stark von der Temperatur der Rohre ab. Ein Mechanismus, der den Wirkungsgrad eines Ozonezeugers verschlechtert, ist die partielle Erwärmung der Hohlkathoden im Bereich von sich ausbildenden Wärmenestern und der sich entlang der Rohre zwischen dem Kühlwassereintritt und dem Kühlwasseraustritt unvermeidbar entstehende Temperaturgradient. Das in diesem Bereich innen durch die Hohlkathoden strömende ozonhaltige Gas wird aufgrund der höheren Temperatur eine Zersetzung des Ozons erfahren, die den tatsächlichen Gehalt an nutzbarem Ozon in dem produzierten Gasstrom verringert. Dieser temperaturinduzierte Abbau von Ozon verringert den gesamten Wirkungsgrad des Ozongenerators.

Im Stand der Technik werden deshalb Vorkehrungen getroffen, die einen möglichst geringen Temperaturgradienten innerhalb des Ozongenerators sicherstellen sollen. So wird das Kühlwasser mit relativ hoher Strömungsgeschwindigkeit durch den Ozongenerator geführt. Das Kühlwasser wird im Gegenstrom durch das Rohrbündel geführt und es sind innerhalb des Bündels zahlreiche Leitvorrichtungen in Form von Edelstahlblechen vorgesehen,

die eine Führung des Kühlwassers derart bewirken, dass möglichst wenig Wärmenester ausgebildet werden. Dennoch stellt sich in dem Ozongenerator keine gleichmäßig niedrige Temperatur ein. Der entstehende Wärmegradient ist bei den bekannten Ozongeneratoren nicht vollständig zu beseitigen.

Weiter tragen andere Faktoren zu dem hohen Energieaufwand bei der Ozoneerzeugung bei. Hierzu zählen die aufzuwendende elektrische Antriebsleistung für die Umwälzpumpe des Kühlwassers sowie die elektrische Leistung, die dem Kühlaggregat zur Abkühlung des Kühlwasserkreislaufs zugeführt werden muss.

Es ist deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Ozongenerator und ein Verfahren zur Erzeugung von Ozon zu schaffen, bei denen der Energieverbrauch pro erzeugter Ozonmenge verringert wird und der energetische Wirkungsgrad folglich verbessert wird.

Diese Aufgabe wird von einem Ozongenerator mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und von einem Verfahren zur Erzeugung von Ozon mit den Merkmalen des Anspruchs 7 gelöst.

Weil bei dem erfindungsgemäßen Ozoneerzeuger der Verdampfer des Kühlaggregats unmittelbar in den Mantel des Ozoneerzeugers integriert ist und ein Kühlwasserkreislauf entfällt, befindet sich das gesamte Rohrbündel im wesentlichen auf der Verdampfungstemperatur des Kältemittels. Temperaturgradienten innerhalb des Rohrbündels werden praktisch eliminiert. Weiter trägt der Wegfall der Kühlwasserpumpe für den bislang üblichen Kühlwasserkreislauf ebenso zu der gesteigerten Effizienz bei wie der wegfallende Wärmeübergang zwischen dem Kühlwasserkreislauf und dem Kühlmittel des Kühlaggregats.

Vorzugsweise ist der Mantelraum zumindest bis zu dem im Betrieb obersten Hohlkathodenrohr mit Kühlmittel in flüssigem Aggregatzustand gefüllt. Ein sicherer Betrieb auch mit niedrig siedendem Kühlmittel ist gewährleistet, wenn der Innenraum und der Mantelraum eine Druckfestigkeit von mindestens 16 bar auf-

weisen. Insbesondere kann das Kühlmittel 1,1,1,2-Tetrafluorethan ($\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$) sein.

Vorteile bei der Betriebssicherheit ergeben sich auch, wenn zwischen dem Mantelraum und dem Kompressor ein Aerosolabscheider vorgesehen ist.

Weil bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vorgesehen ist, die in dem Ozonerzeuger entstehende Wärme unmittelbar über verdampfendes Kühlmittel abzuführen, entfällt der Temperaturgradient über die Länge der Hohlkathoden, so dass eine effektivere Ozonerzeugung ermöglicht wird. Die Wärme wird vorzugsweise nur mit dem Kühlmitteldampf abgeführt.

Es kann eine Regelung des Drucks in dem Mantelraum vorgesehen sein, besonders derart, dass der Druck über dem siedenden Kühlmittel so eingestellt ist, dass sich eine Siedetemperatur von weniger als 6°C und insbesondere weniger als 5°C einstellt. Es kann vorteilhaft sein, eine Siedetemperatur unter 0°C zu wählen.

Im folgenden werden Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung anhand der Zeichnung beschrieben.

Es zeigen:

Figur 1: Einen erfindungsgemäßen Ozongenerator mit dem dazugehörigen Kühlaggregat in einem Blockschaltbild;

Figur 2: ein Diagramm der spezifischen Ozonerzeugung pro Rohr gegenüber dem spezifischen Energieverbrauch in relativen Einheiten bei Verwendung von Luft und einer Temperatur von 5°C für einen herkömmlichen Ozonerzeuger und einen direktgekühlten Ozonerzeuger;

Figur 3: ein Diagramm entsprechend Figur 2 bei 12 Gew.-% Ozon aus Sauerstoff bei 5°C ; sowie

Figur 4: ein Diagramm entsprechend Figur 3 zum Vergleich von 12 Gew.-% Ozon bei 5 °C Kühlwassertemperatur in herkömmlichen Ozongeneratoren gegenüber -7 °C Verdampfungstemperatur bei einem erfindungsgemäßen direktgekühlten Ozongenerator.

In der Figur 1 ist ein Ozonerzeuger in einer schematischen Seitenansicht dargestellt. Der Ozonerzeuger umfasst eine Einströmkammer 1, die von einem Rohrboden 2 begrenzt wird. In den Rohrboden 2 ist eine Vielzahl von Hohlkathodenrohren 3 in der Weise eingesetzt, dass der Innenraum der Hohlkathodenrohre mit der Einströmkammer 1 in Verbindung steht, während ein Mantelraum 4, der die Hohlkathodenrohre 3 außen umgibt, gegenüber der Einströmkammer 1 hermetisch abgeschlossen ist. An ihrem dem Rohrboden 2 gegenüberliegenden Ende sind die Hohlkathodenrohre 3 ebenso hermetisch mit einem zweiten Rohrboden 5 verbunden, der seinerseits eine Ausströmkammer 6 begrenzt. Im Inneren der Hohlkathodenrohre 3 sind in der Figur 1 nicht erkennbare Anodenstäbe oder Anodendrähte mit Dielektrika angeordnet, die ihrerseits von einer Hochspannungsversorgung 7 mit der erforderlichen Betriebsspannung beaufschlagt werden. Zwischen den Anoden und den Hohlkathodenrohren 3 sind Ringspalte ausgebildet.

Der Mantelraum 4 des Ozonerzeugers ist mit einem Kühlmittel 10 gefüllt. Dieses Kühlmittel 10 ist bis zu einer Oberfläche 11 in einem flüssigen Aggregatzustand, während es oberhalb der Oberfläche 11 dampfförmig vorliegt. Das Kühlmittel 10 wird über einen Kühlmittelkreislauf umgewälzt, der an der Oberseite des Ozonerzeugers vom Mantelraum 4 ausgehend eine Dampfleitung 14 aufweist. Die Dampfleitung 14 mündet in einen Phasenabscheider 15, in dem eventuell enthaltene Aerosole vom Dampf getrennt werden. Von dort aus führt eine weitere Leitung 16 zu einem Kühlmittelkompressor 17, die das noch dampfförmig vorliegende Kühlmittel über eine Druckleitung 18 unter erhöhtem Druck zu einem Kühler 19 leitet. In dem Kühler 19 wird der

komprimierte Dampf abgekühlt, die darin enthaltene Wärmeenergie abgeführt und das Kältemittel so verflüssigt. Eine Druckleitung 20 führt zu einem Niveauregelventil 21, das das unter Druck stehende, flüssige Kühlmittel wieder in den Mantelraum 4 speist. Im Mantelraum 4 nimmt das Kühlmittel 11 die bei der Ozonerzeugung anfallende Abwärme auf, verdampft und tritt erneut über die Leitungen 14 - 22 in den Kühlmittelkreislauf ein.

Das Kühlmittel 10 befindet sich in dem Mantelraum 4 in siedendem Zustand, bei dem sich in dem gesamten flüssigen Kühlmittelvolumen, also vom Eintrittspunkt der Leitung 22 bis zur Oberfläche 11, eine konstante Temperatur einstellt. Diese Temperatur entspricht der Siedetemperatur des Kühlmittels 10 bei den herrschenden Bedingungen, die allein durch den Druck oberhalb der Oberfläche 11 definiert sind. Über den Druck oberhalb der Oberfläche 11 kann die Temperatur des gesamten flüssigen Kühlmittelvolumens im Mantelraum 4 eingestellt werden. Ein Temperaturgradient entlang der Hohlkathodenrohre 3 tritt nicht auf.

In der Praxis zeigt sich, dass die gleichmäßige Temperaturverteilung innerhalb des Mantelraums 4 bei der Erzeugung von Ozon in einem eintretenden Gasstrom 30, der Sauerstoff enthält, wesentlich effizienter erfolgt. Der erzeugte Gehalt an Ozon in dem austretenden Gasstrom 31 ist bei gleichem Energieeinsatz höher als nach dem Stand der Technik erreichbar. Andererseits ist bei gleicher Ozonkonzentration im austretenden Gasstrom 31 ist weniger Gesamtenergie aufzuwenden als mit herkömmlichen Vorrichtungen und Verfahren.

Dieser Zusammenhang wird in Figur 2 verdeutlicht. In dieser Figur wird die spezifische Rohrleistung (beispielsweise in g/h) eines Hohlkathodenrohres 3 in relativen Einheiten auf der x-Achse gegenüber der dafür aufgewendeten spezifischen Energie beispielsweise in kWh/kg) auf der y-Achse ebenfalls in relativen Einheiten dargestellt. Die durchgezogene Linie 40 zeigt

den spezifischen Energieaufwand in Abhängigkeit von der Rohrleistung bei Luft als Einsatzgas und einer Kühlwassertemperatur von 5 °C in einem herkömmlichen Ozongenerator, der einen Kühlwasserkreislauf und ein nachgeschaltetes indirektes Kühlaggregat aufweist. Die darunter liegende Kurve 41 mit drei durch Rechtecke veranschaulichten Messpunkten zeigt den entsprechenden spezifischen Energieaufwand bei dem gleichen Einsatzgas und der gleichen erzeugten Ozonkonzentration mit einer erfindungsgemäßen Direktkühlung bei einer Verdampfungstemperatur von ebenfalls 5 °C. Es zeigt sich, dass der Energieaufwand im mittleren Bereich der spezifischen Rohrleistung etwa bei 0,70 um etwa 5% geringer ist als bei einem herkömmlichen Ozongenerator. Dieser Vorteil kommt insbesondere bei geringen spezifischen Rohrleistungen zum Tragen. Der Prozess wurde jeweils so gesteuert, dass eine Ozonkonzentration von 50g/m³ Luft unter Standardbedingungen erzeugt wurde.

Die Figur 3 zeigt eine Darstellung entsprechend Figur 2. Als Einsatzgas wurde hier reiner Sauerstoff gewählt. Die Leistung des Ozongenerators wurde so geregelt, dass sich ein Ozongehalt von 12 Gew.-% im austretenden Gasstrom einstellt. Wieder beträgt die Kühlwassertemperatur bei dem konventionellen Ozongenerator 5 °C. Es ergibt sich die obere, durchgezogene Kurve 50 für den spezifischen Energieverbrauch in Abhängigkeit von der spezifischen Rohrleistung. Die darunter befindliche Kurve 51 mit drei durch Kreise dargestellten Messpunkten zeigt den spezifischen Energieverbrauch in Abhängigkeit von der spezifischen Rohrleistung für einen direktgekühlten Ozongenerator bei 5 °C Verdampfungstemperatur. Die Temperaturen sind also die gleichen wie in Figur 2.

In der Figur 3 ergibt sich eine in allen Messpunkten um wenigstens 10% bessere Energieausbeute bei gleicher Rohrleistung. Anders betrachtet ist bei gleichem spezifischem Energieaufwand, beispielsweise in der relativen Einheit bei 1,0, die spezifische Rohrleistung von 1,0 auf etwa 1,8 zu steigern. Dies bedeutet in der Praxis, dass bei gleichem spezifischem

Energieverbrauch der Ozonerzeuger selbst erheblich kleiner ausgeführt werden kann. Es ist eine Frage der Wirtschaftlichkeit, ob hier einem im Betrieb geringeren Energieverbrauch der Vorzug gegeben wird oder einer verringerten Investitionssumme durch die mögliche kleinere Bauausführung des Ozonerzeugers selbst.

Schließlich ist in der Figur 4 ein Diagramm entsprechend Figur 2 und Figur 3 dargestellt, in dem die Werte für Sauerstoff als Einsatzgas dargestellt sind. Die obere durchgezogene Linie 60 zeigt die Leistung eines konventionellen Ozonerzeugers bei 12 Gew.-% Ozon mit 5 °C Kühlwasser. Die darunter liegende Kurve 61 mit drei Messpunkten zeigt den spezifischen Energieverbrauch in Abhängigkeit von der spezifischen Rohrleistung in einem Ozongenerator mit Direktkühlung bei -7 °C Verdampfungstemperatur. Hier liegt der spezifische Energieverbrauch nahezu 20% unter dem Energieverbrauch eines konventionellen Ozongenerators. Die Verdampfertemperatur von -7 °C ist mit einem konventionellen Ozongenerator nicht erreichbar, da sie unterhalb des Gefrierpunktes von Kühlwasser liegt. Mit dem erfindungsgemäßen Ozongenerator, der unmittelbar durch das verdampfende Kühlmittel gekühlt wird, sind diese Temperaturen und noch wesentlich niedrigere Temperaturen erreichbar. Allerdings wird der Energieaufwand für die Kühlung bei niedrigeren Temperaturen relativ hoch. Die tatsächlich erreichbaren Temperaturen hängen vom Kühlmittel ab. Gegenwärtig wird das nicht ozon-schädliche Kühlmittel R134a mit der Bezeichnung 1,1,1,2-Tetrafluorethan ($\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$) bevorzugt.

Weitere wirtschaftliche Vorteile ergeben sich durch die Einsparung von Elementen des Kühlwasserkreislaufs sowie durch die Möglichkeit, die Anlagenteile aus einem weniger korrosionsbeständigen Material zu fertigen als es bei Einsatz von Kühlwasser erforderlich ist.

Gegenüber dem Stand der Technik ergeben sich Vorteile in der Energieeffizienz selbst bei Verdampfertemperaturen von 15°C.

Weiterhin ermöglicht es das Verfahren, deutlich höhere Ozonkonzentrationen zu erzeugen als mit konventioneller Technologie unter vergleichbaren Betriebsbedingungen. Zum Beispiel erreicht man maximal 13 Gew.-% (195 g/Nm³) Ozon mit konventionellen Anlagen, während mit der hier dargestellten Direktkühlung etwa 15 Gew.-% (226 g/Nm³) bei etwa gleichem Energieeinsatz.

LE/fr 020177de *

19.11.02

all00640

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Ozonerzeuger mit einer Anzahl von Hohlkathodenrohren, die zwischen Rohrböden angeordnet sind und die einerseits einen von Gas durchströmbaren Innenraum sowie andererseits einen mit Kühlmittel beaufschlagbaren Mantelraum begrenzen, wobei zur Kühlung ein Kühlaggregat von der Bauart mit Verdampfer, Kompressor und Kondensator vorgesehen ist, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, dass der Verdampfer des Kühlaggregats unmittelbar in den Mantel des Ozonerzeugers integriert ist.
2. Ozonerzeuger nach Anspruch 1, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, dass der Mantelraum zumindest bis zu dem im Betrieb obersten Hohlkathodenrohr mit Kühlmittel in flüssigem Aggregatzustand gefüllt ist.
3. Ozonerzeuger nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, dass der Innenraum und der Mantelraum eine Druckfestigkeit von mindestens 16 bar aufweisen.
4. Ozonerzeuger nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, dass das Kühlmittel 1,1,1,2-Tetrafluorethan ($\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$) ist.
5. Ozonerzeuger nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, dass zwischen

dem Mantelraum und dem Kompressor ein Aerosolabscheider vorgesehen ist.

6. Ozonerzeuger nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, dass eine Regelung des Drucks in dem Mantelraum vorgesehen ist.
7. Verfahren zur Erzeugung von Ozon in einem sauerstoffhaltigen Gas mit folgenden Schritten:
 - Beaufschlagen einer im wesentlichen rotationssymmetrischen Anoden-Hohlkathodenanordnung mit einer Hochspannung;
 - Durchleiten des Gases durch einen zwischen Anode und Hohlkathode ausgebildeten Spalt in Axialrichtung;
 - Austragen des Gases aus der Anoden-Hohlkathodenanordnung mit dem durch stille Entladung gebildeten Ozon;
 - Abführen der entstehenden Wärmemenge an der Außenseite der Hohlkathoden mit einem Kühlmedium;**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, dass
 - das Kühlmedium ein sich bei Siedetemperatur befindendes, verdampfendes Kühlmittel ist, über das die Wärme unmittelbar abgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, dass die Wärme mit dem Kühlmitteldampf abgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, dass der Druck über dem siedenden Kühlmittel derart eingestellt ist, dass sich eine Siedetemperatur von weniger als 6° C einstellt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, dass der Druck über dem siedenden Kühlmittel derart eingestellt ist, dass sich eine Siedetemperatur von weniger als 5° C einstellt.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass der Druck ü-
ber dem siedenden Kühlmittel derart eingestellt ist, dass
sich eine Siedetemperatur von weniger als 0° C einstellt.

LE/fr 020177de -

19.11.02

all00640

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft einen Ozonerzeuger mit einer Anzahl von Hohlkathodenrohren, die zwischen Rohrböden angeordnet sind und die einerseits einen von Gas durchströmbaren Innenraum sowie andererseits einen mit Kühlmittel beaufschlagbaren Mantelraum begrenzen, wobei zur Kühlung ein Kühlaggregat von der Bauart mit Verdampfer, Kompressor und Kondensator vorgesehen ist. Der Wirkungsgrad ist besonders groß, weil der Verdampfer des Kühlaggregats unmittelbar in den Mantel des Ozonerzeugers integriert ist.

Figur

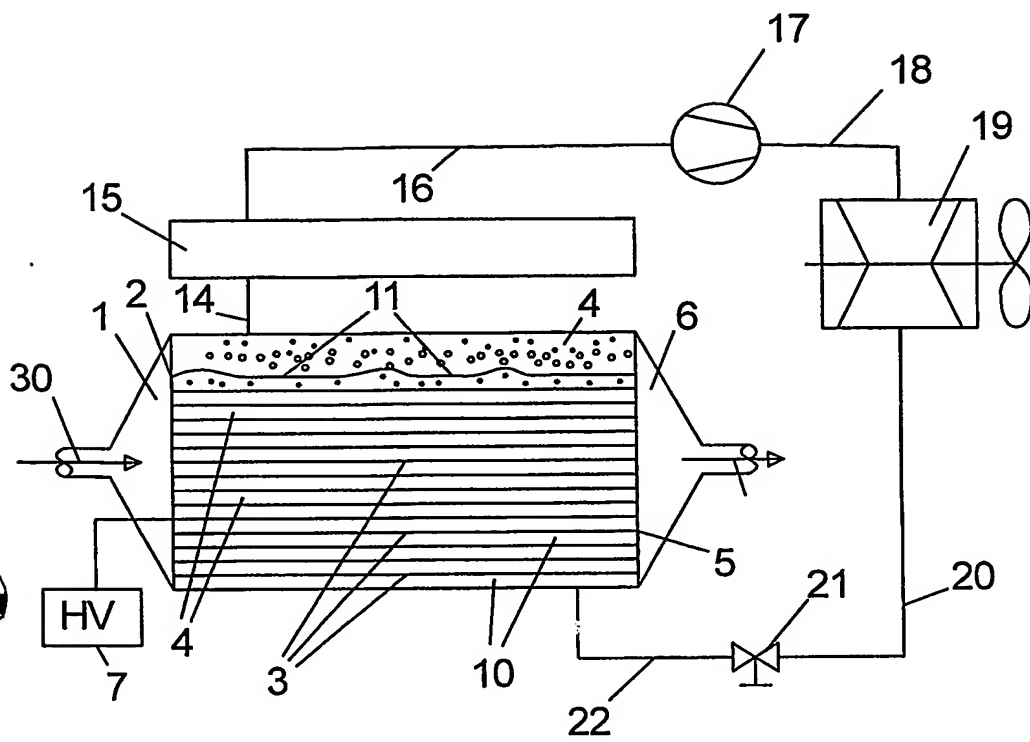


Fig. 1

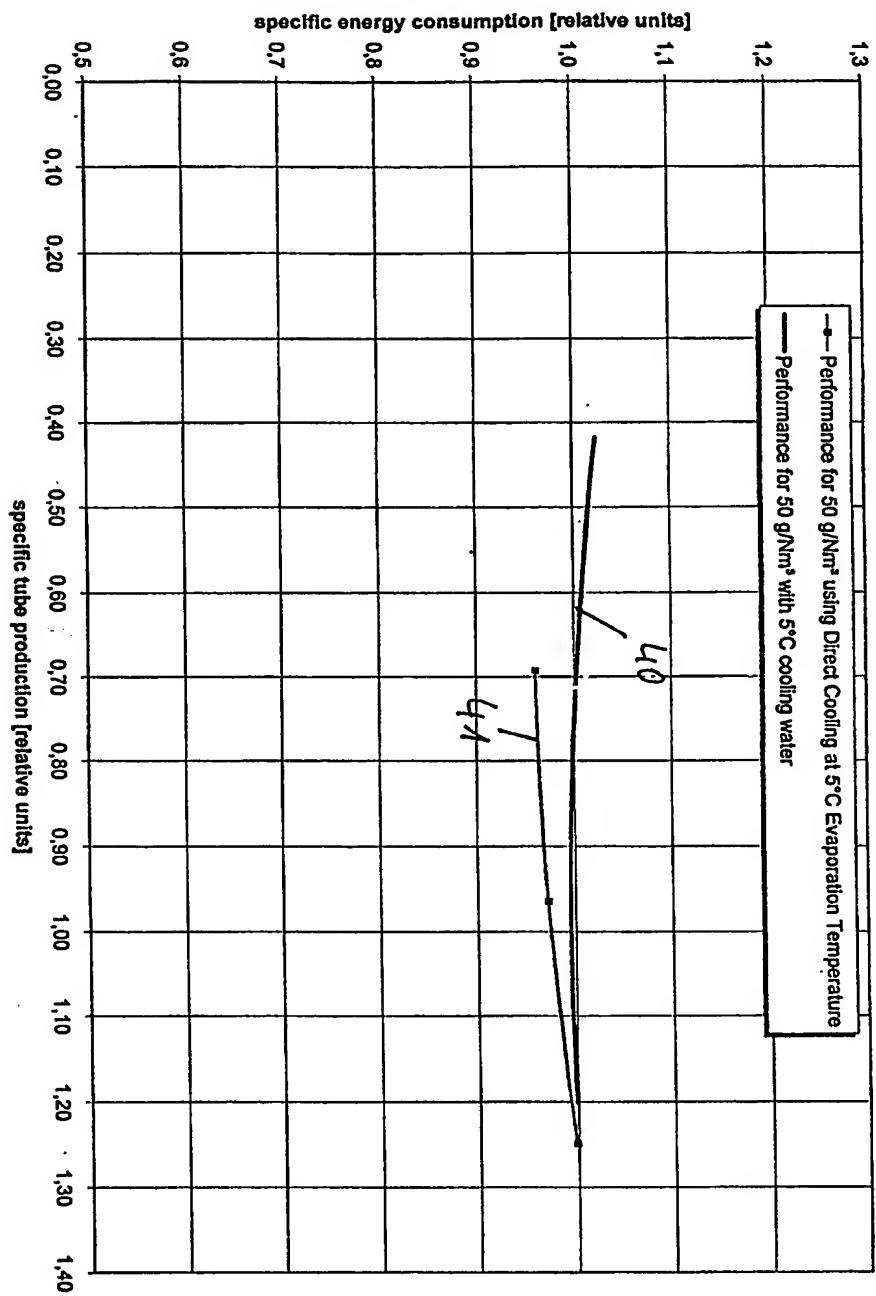


Fig. 2

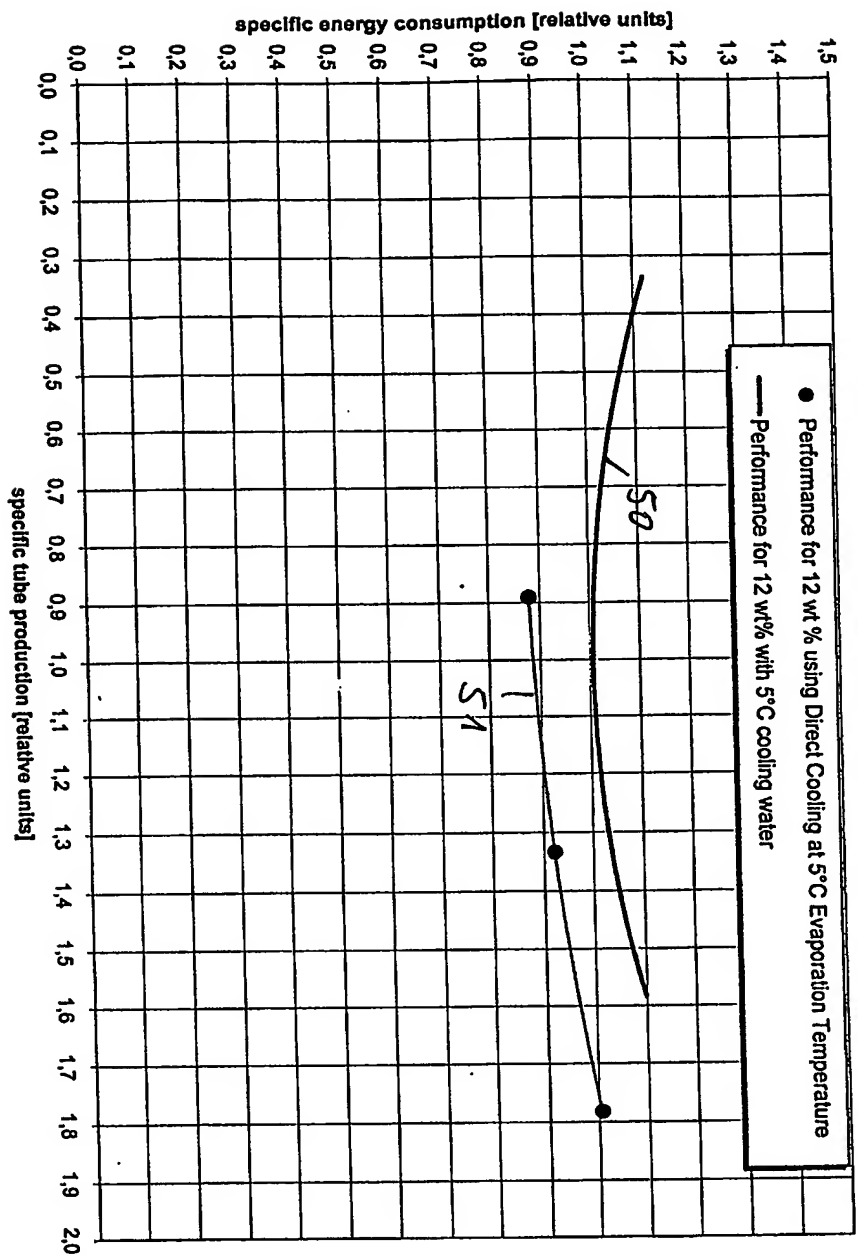


Fig. 3

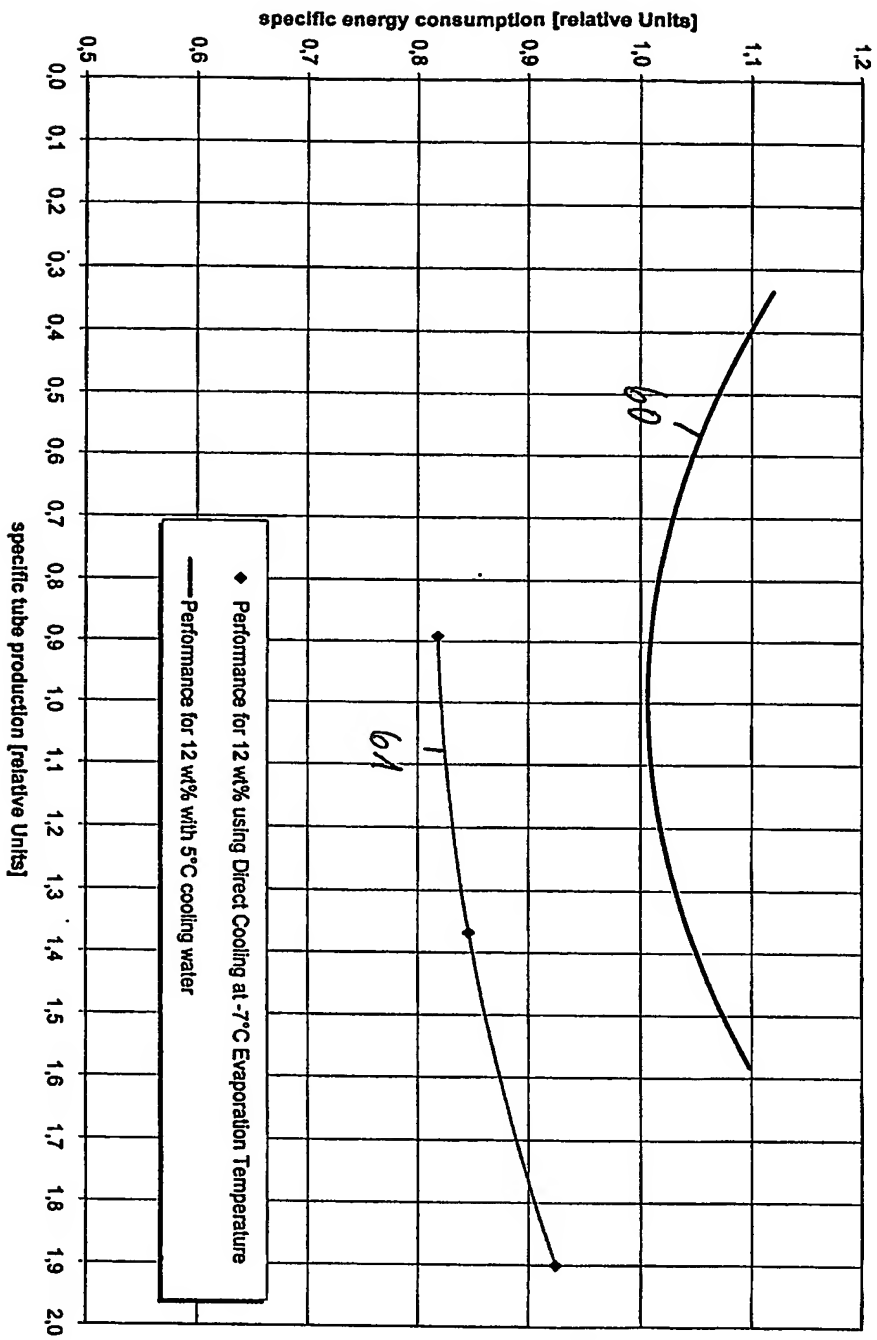


Fig. 4